

POVIJEST KEMIJE I KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Eudiometrija u djelu Josipa Franje Domina

N. Raos

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, p.p. 291, 10 001 Zagreb

Sažetak

Josip Franjo (ili Josephus Franciscus) Domin (1754. – 1819.) bio je hrvatski fizičar koji je predavao na sveučilištima u Győru i Pešti. Poznat je po knjizi *Dissertatio physica de aeris factitii genesi, natura, et utilitatibus* (Fizikalna rasprava o postanku, naravi i koristi umjetnog zraka), Győr, 1784. U *Raspravi* je opisao više vrsta "umjetnog zraka", što ih je većinom otkrio Joseph Priestley, a isto postupke i uređaje za njihovo dobivanje te – u drugom dijelu knjige – njihovu upotrebu. U ovom radu raspravlja se o Dominovom opisu eudiometra, uređaja za mjerenje sadržaja kisika ("deflogistoniranog zraka") u plinskim smjesama njegovom reakcijom s "nitroznim zrakom", dušikovim(I) oksidom (NO), što ga je izumio Priestley a usavršio Felice Fontana. Naročito je istražena veza "dobre zraka" s flogistonskom teorijom i teorijom mijazama u Dominovoj *Raspravi*.

Ključne riječi

Povijest kemije, pneumatska kemija, analitička kemija, flogistonska teorija, teorija mijazmi

1. Uvod

Kemija počinje s kemijom plinova, pneumatskom kemijom ili – točnije i jasnije – teorija plinova je granična crta koja dijeli kemiju od alkemije. Za alkemičara su plinovi i pare bila bića na granici tjelesnog, tvarnog – jer im je nedostajala "težina" i nepрониčnost – i duhovnog, jer su zauzimali prostor te bili podložni promjenama, što je bila osnovna odlika fizičkih bića (fenomena, pojava). Stoga im je pripao naziv *spiritus*, latinska riječ koja, slično kao i grčka riječ πνεῦμα, znači duhanje, dah, disanje, uzdisanje, no i duh, duša i život,¹ poput naše riječi *duh*, koja ima korijen u riječi *dah*. No unatoč svojoj višeznačnosti, pa stoga možebitnoj neodređenosti, riječ *spiritus* potpuno odgovara shvaćanju alkemičara o naravi plinova i para što su izlazile iz njihovih retorti. Alkemijska se teorija naime temeljila na materiji (ὕλη) i formi (μορφή), pojmovima preuzetima iz Aristotelove filozofije, te "duši tvari" (*spiritus*, πνεῦμα), pojmu čije porijeklo možemo tražiti u egipatskom animizmu, no i u grčkom hilezoizmu. Kako bilo da bilo, *spiritus* je bio temeljno alkemijsko počelo (princip), koje je bilo ne samo "kemijski reagens" (aktivni princip koji mijenja tvari) nego i njihova bit, suština (kvintesencija), duša koja ih napušta prilikom preobrazbe (transmutacije). No s druge strane *spiritus* nije bio sasvim oslobođen svoje tvarnosti, pa su hlapljive i plinovite tvari poput kamfora, žive, sumpora, no i klorovodika/klorovodične kiseline (*spiritus salis*), alkohola (*spiritus vini*), acetona (*spiritus ardens Saturni*) te kositrova tetraklorida (*spiritus fumans Libavii*) bile nazivane tim imenom.

Alkemijska teorija plinova počinje se urušavati u 16. stoljeću kada su se (al)kemičari okrenuli praksi, kada su laboratorijski postupci i nove tvari došle u žarište njihova zanimanja, dok je teorija gurnuta u stranu. Georgius Agricola

(1494. – 1555.) u "zraku", "pari" i "isparavanjima" vidi uzroke nastajanja planina i bolesti metalurga,² a sve tvari dijeli na dvije skupine, tekućine i "isparavanja" te mineralne, očito krute tvari (a ove opet na zemlje, ukružene sokove, kamenje i kovine), str. 3.² Ipak, pravim očevima kemijske teorije plinova, pneumatske kemije, trebamo smatrati dvojicu kasnijih znanstvenika. Prvi je nizozemski liječnik Jan Baptist van Helmont (1577. – 1644.) a drugi engleski fizičar i kemičar Robert Boyle (1627. – 1691.). Van Helmont³ odbacuje Aristotelovo učenje o četiri elementa, te smatra da je jedini element voda koja se, kako pokazuje poznati pokus s vrbom, pretvara u dijelove biljke ili se – što proizlazi iz manje poznatog pokusa taljenja alkalija s kremenim pijeskom (vodeno staklo) – pijesak može pretvoriti u vodu, a voda ponovno u pijesak ("zemlju"). No ono što nas ovdje najviše zanima je van Helmontovo uvođenje novog pojma u kemiju, pojma gas, nazvavši imenom gas *sylvestre* ugljikov dioksid, plin što će ga 1756. detaljno opisati Joseph Black (1728. – 1799.) kao *fixed air*.^{4,5} Riječ gas, koja će poslije ući u mnoge jezike,** van Helmont je izveo iz grčke riječi χάος, prilagodivši je holandskom izgovoru, a ne iz njemačke riječi *Gescht* (zapravo *Gäsch*, vrenje), kako tvrdi Domin, §5, str. 5.⁶ Boyle je poznat po zakonu širenja plinova (Boyleov zakon)⁷ te po definiciji kemijskog elementa,⁸ no manje je poznato da ga je istraživanje plinova privuklo teoriji atomizma (*corpusecular theory*), koju je obrazložio u svojoj trećoj knjizi.⁹ Upravo je, naime, čestičnom naravi zraka mogao protumačiti njegovu "elastičnost", a onda je tu misao bilo lako povezati s idejama antičkih atomista, posebice Epikura, čije je učenje izišlo iz povijesnog zaborava Lukrecijevom knjigom *De rerum natura*, koja se u tiskanom obliku pojavila 1473. godine, a u čijoj se popularizaciji naročito istakao Pierre Gassendi

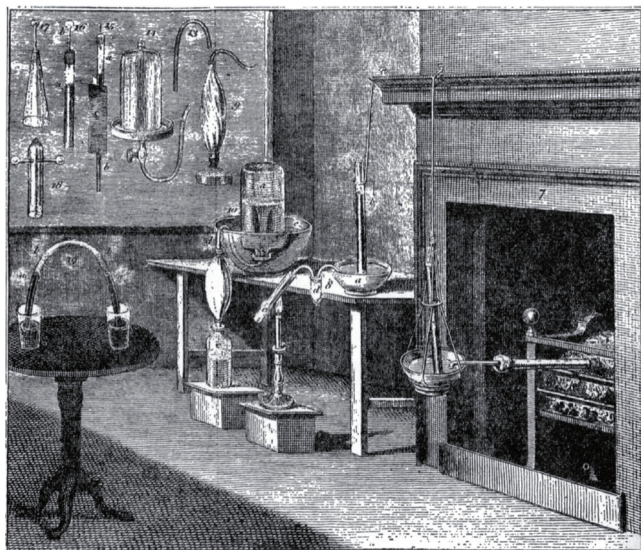
* Dr. sc. Nenad Raos
e-pošta: raos@imi.hr

** Domin ukazuje na to da bi se van Helmontovo nazivlje "moralno obnoviti", pa stoga ponovno uvesti njegovu riječ gas (ref. 6, §§ 5,6; str. 5). Iz toga bi se moglo zaključiti kako je Domin koristio riječ "zrak" (*aer*) samo zato da bi lakše slijedio Priestleyeva razmatranja.

(1593. – 1655.). Prema Boyleu, osnovne čestice materije su *prima* (ili *minima*) *naturalia*. One se razlikuju veličinom, oblikom i gibanjem te se udružuju u veće čestice kojima Boyle pridaje imena poput *primitive cluster*, *concretion*, *coalition* ili *prima mixtura*. Stoga je upravo zaslugom Roberta Boylea pneumatska kemija prerasla u atomistiku i time zauvijek napustila mutne vode alkemije.

2. Sastav zraka i flogistonska teorija

"Kao eksperimentalac Priestley se pokazao kao amater i diletantski kemičar, kapriciozno prelazeći s jednog nasumičnog pokusa na drugi, no unatoč znanstvenoj apsurdnosti njegove metode poslužila ga je sreća da dođe do dalekosežnih otkrića..." napisao je Priestleyev biograf Douglas McKie.¹⁰ No unatoč toj, u osnovi točnoj ocijeni, Joseph Priestley (1733. – 1804.) je nesumnjivo imao spreman um da mu može pomoći sreća, da se prisjetimo Pasteurove uzrečice. Zahvaljujući izumu i upotrebi pneumatske kade sa živom (slika 1), koja mu je omogućila prikupljanje plinova topljivih u vodi, uspio je izolirati i okarakterizirati devet plinova: *alkaline air* (NH_3), *dephlogisticated air* (O_2), *nitrous air* (NO), *depleted nitrous air* (N_2O), *phlogisticated nitrous air* (NO_2), *fluor acid air* (SiF_4), *heavy inflammable air* (CO), *marine acid air* (HCl) te *vitriolic acid air* (SO_2). Svoja je otkrića objavio u knjizi o "različitim vrstama zraka"¹¹ te ostao do smrti pristalica flogistonske teorije." Unatoč tome prihvaćao je atomističku (dinamičko korpuskularnu) teoriju kojoj je temelje udario Isaac Newton, a do zrelog oblika doveo Ruđer Bošković.¹²



Slika 1 – Prizor iz Priestleyeva laboratorija (ref. 11, str. 324)
Fig. 1 – Scene from Priestley's laboratory (Ref. 11, p. 324)

* Da do smrti ne prihvati flogistonsku teoriju Priestley je imao jak razlog: Lavoisierova teorija objašnjavala je promjenu mase pri ovapnjenju metala, no nije davala odgovor na pitanje zašto neke tvari (žestoko) reagiraju s kisikom, a druge ne. Prema nekim promišljanjima flogiston se može izjednačiti s Gibbsovom energijom, pa je stoga Priestley navodno anticipirao kemijsku termodinamiku (ref. 26).

Ono što nas u kontekstu ovog članka najviše zanima je Priestleyevo otkriće kisika. Naime, već je Blackov učenik Daniel Rutherford (1749. – 1819.) godine 1772. uklonio kisik i ugljikov dioksid iz zraka te dobio "zagušljivi zrak" (*mephitic air*), zrak koji se ne može disati. Prema flogistonskoj teoriji riječ je o flogistoniranom zraku kojemu Domin posvećuje čitavo 6. poglavlje svoje rasprave te ga uz flogistoniranim (*phlogisticatus*) naziva i pokvarenim (*corruptus*), imenom koje izvorno dugujemo Scheeleu (*verdorbene Luft*); Priestley ga pak zove još "škodljivim" (*noxious air*). Zrak očito nije bila jedinstvena, homogena tvar, str. 474 – 479,²⁰ element starogrčkih filozofa, što zapaža i Priestley.¹³

Ima, vjerujem, vrlo malo filozofskih maksima koje su dublje usječene u pamet od one da je zrak, a pri tome mislim na atmosferski zrak (slobodan od raznih stranih tvari, za koje se uvijek pretpostavlja da su u njemu otopljeni i s njime ispremiješane) jednostavna elementarna tvar, nerazoriva i nepromjenjiva, u najmanju ruku onoliko koliko se to pretpostavlja za vodu. U toku mojih istraživanja uskoro sam se međutim uvjerio kako atmosferski zrak nije nepromjenjiva tvar, budući da flogiston kojime on [zrak] biva nabijen (loaded) iz tijela koja u njemu gore, i iz životinja koje ga dišu, te iz mnogih drugih kemijskih procesa, u tolikoj mjeri da ga mijenjaju (alters) i kvare (depraves), čineći ga posve nesposobnim za gorenje, disanje, te ostale svrhe kojima služi; a otkrio sam da ga mućkanje s vodom, vegetacijski procesi, a vjerojatno i drugi prirodni procesi, uzimanjem suvišnog flogistona, vraćaju u izvornu čistoću. Ali nisam imao pojma kako ići dalje u tom smjeru kako bih pripremio zrak čišći od najčišćeg običnog zraka. Mogao sam naravno zamisliti da bi to bio takav zrak koji bi sadržavao manje flogistona od zraka u atmosferi; ali nisam mogao znati ništa o tome je li takav sastav (composition) moguć.

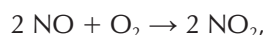
No uskoro saznajemo, u istom tekstu, da je Priestley uspio riješiti problem grijanjem živina oksida (*mercurius calcinatus per se*) Sunčevim zrakama (taj će pokus poslije ponoviti Lavoisier, no iz njega će izvesti posve drugi zaključak):

Tim uređajem, nakon raznih drugih pokusa, izvještaj o kojemu će se naći na prikladnom mjestu, uspio sam 1. kolovoza 1774. ekstrahirati zrak iz mercurius calcinatus per se; te sam uvidio kako se s pomoću tih leća zrak iz njega vrlo lako istjeruje. Dobivši oko tri ili četiri puta više od količine [bulk] moga materijala, pripustio sam na njega vodu te našao da je ne upija. Ali što me je iznenadilo više nego što mogu opisati, je da je svijetla u tom zraku gorjela izvanredno žestokim plamenom...

Kada se Priestleyev tekst pažljivo pročita jasno je kako zrak ne sadržava više ili manje kisika (kako će pokus poslije protumačiti Lavoisier) nego više ili manje flogistona. Zrak može biti više, manje ili sasvim lišen flogistona:

Budući sada posve zadovoljan superiornom dobrotom te vrste zraka, krenuo sam mjeriti stupanj čistoće, s onolikom točnošću koliko sam mogao, testom nitroznog zraka; a počeo sam stavivši jednu mjeru nitroznog zraka u dvije mjere toga zraka; baš kao što sam ispitivao obični zrak; no sada sam primijetio da je smanjenje [volumena] očito veće nego kada je obični zrak prošao isti postupak.

Ovdje je riječ o reakciji nitroznog zraka (*nitrous air*, NO) i kisika, deflogistoniranog zraka:



koja je bila popraćena smanjenjem volumena plina, ali i promjenom boje, iz bezbojne u crvenosmeđu.* (NO je dobiven reakcijom bakra s dušičnom kiselinom, "flogistoniranjem salitrene kiseline".) Ta se reakcija očito mogla iskoristiti za mjerenje udjela kisika u zraku (ili bilo kojem plinu), to jest – prema Priestleyevoj predodžbi – za mjerenje njegove zasićenosti flogistonom (flogistoniranosti). To je ujedno značilo povećanje njegove zdravosti (*salubrity*) i dobrote (*goodness*) jer, kaže Priestley, "zaključio sam da je on [deflogistonirani zrak] četiri ili pet puta bolji od običnog zraka".¹³ Tako je nastao eudiometar, uređaj za mjerenje "dobrote" (εὐδισσ = tih, miran + μετρέω = mjerim) zraka. (Danas je riječ eudiometar, engl. *eudiometer*, proširila značenje, pa znači laboratorijsku napravu, obično s dugom graduiranom epruvetom, koja mjeri promjenu volumena plinske smjese uslijed fizičkog ili kemijskog djelovanja.)

S eudiometrom je povezano ime Felice Fontane (1730. – 1805.), svećenika, prirodoslovca, fiziologa, vrsnoga mikroskopičara no vjerojatno i najvećeg talijanskog kemičara na kraju 18. stoljeća (poznatog po otkriću reakcije WGSR, *water-gas shift reaction*, te pionirskim istraživanjima zmijskog otrova).¹⁴ Dvije godine nakon Priestleyeva otkrića reakcije oksidacije NO, Fontana je 1774. godine konstruirao svoju, praktičniju verziju eudiometra.^{15,16} Uređaj su usavršavali još – kako navodi Domin (§ 202, str. 129) – Marsiglio Landriani (? – o. 1816.), kojem dugujemo termin eudiometar, John Hiacinth Magellan, ili João Jacinto de Magalhaens (1722. – 1790.) i Horace Bénédict Saussure (1740. – 1799.). Tiberius Cavallo (1749. – 1809.), kojeg također spominje Domin (§§ 53, 101, 190, 202), napisao je knjigu koja je, u njemačkom prijevodu, poslužila Dominu za opis eudiometra.¹⁷ No najviše se u primjeni eudiometrije istaknuo Henry Cavendish (1731. – 1810.). Taj je nesumnjivo najveći i najprecizniji mjeritelj svojega doba mjerio eudiometrom vlastite konstrukcije^{18,19} mnoge uzorke zraka, te utvrdio volumni udjel kisika u zraku (20,83 %), koji se tek za 0,11 % razlikuje od danas prihvaćene vrijednosti (20,95 %), str. 470.²⁰

3. Eudiometrija i nitrozni zrak

Eudiometriji su u Dominovoj raspravi⁶ posvećena dva poglavlja. Prvo, ono koje se bavi pripremom reagensa, nitroznog zraka (3. Poglavlje, str. 32 – 40) nalazi se u prvom

dijelu knjige (*De aeris factitii genesi, et natura* – O naravi i postanku umjetnog zraka). Drugo poglavlje, koje se nalazi u drugom dijelu knjige (*De aeris factitii utilitatibus* – O koristi umjetnog zraka, 1. Poglavlje, str. 128 – 138) govori pak o samoj eudiometriji (*De eudiometria* – O eudiometriji), a posebice se bavi opisom eudiometra i uputama kako njime valja rukovati.

Domin u poglavlju o nitroznom zraku napominje da se ta vrsta zraka može dobiti na više načina, no nisu svi jednako dobri: "Od željeza se [reakcijom sa salitrenom kiselinom] dobije malo, od mjedi i bakra više, iako je onaj od bakra bolji nego onaj dobiven od mjedi, dok se od žive dobiva najviše" (§ 59, str. 33). Stoga se odlučuje upravo za taj posljednji postupak, "iz najčišće žive" (*ex mercurio purissimo*), kada govori o priređivanju nitroznog zraka za potrebe eudiometrije (§208, str. 135).^{**} Usto naglašava važnost upotrebe dušične kiseline primjerene jakosti (§ 58, str. 33), naglašavajući kako nije uvijek koncentrirana kiselina bolja: "U koncentriranoj salitrenoj kiselini bakar ne ispušta nimalo nitrozne pare, dok naprotiv, u razrijeđenoj salitrenoj kiselini ispušta mnogo." Moguće ga je "izvući" i iz zlata, platine i antimona, no tek uz upotrebu zlatotopke (*aqua regia*). Od cinka ga se ne može dobiti, dok ga mnogo daje olovo, premda očito ne onoliko koliko živa, za koju se na kraju opredijelio.

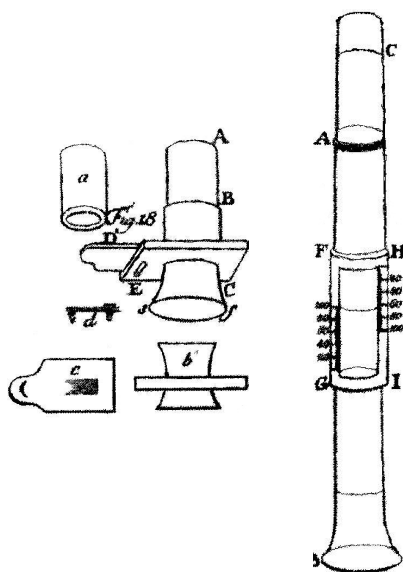
Treba ga dakako čuvati od doticaja sa zrakom jer tada se "prevuče obično nekom crvenkastom maglicom" (§ 61, str. 34). U tom poglavlju Domin opisuje i eudiometriju iako je izrijekom ne spominje: "Pomiješan s disajnim zrakom, osim što će ga učiniti crvenim, i malo po malo uništiti boju koju dobiva u prvom dodiru, uzavre blagom toplinom i, što je najvažnije, smanjuje obujam disajnog zraka." (§ 64, str. 35). Nakon toga slijedi opis pokusa s dvije menzure, zapravo eudiometrije, kojim se to dokazuje.

Za dobar ishod eudiometrije presudna je interakcija nitroznog zraka, no i drugih dušikovih oksida s vodom. Tu činjenicu ističe i Domin, prenoseći je iz Priestleyeve knjige (3. sv., str. 331):¹¹ "Iako on [nitrozni zrak], ako se čuva dodira s bilo kojom drugom tvari, i kroz dvije godine ništa ne gubi na snazi, ipak, ako bi bio samo jedan dan u dodiru s vodom, oslabio bi, tako te bi u razmaku od dva ili tri mjeseca potpuno ishlapio (*penitus exhauriatur*)" (§66, str. 37). Ovdje je najvjerojatnije riječ o reakciji NO ne samo s vodom nego i u njoj otopljenim kisikom, na što upućuje i u istom paragrafu navedeni podatak o topljivosti nitroznog zraka u vodi iz kojeg je kuhanjem istjeran zrak.

Prvo poglavlje drugog dijela Dominove knjige (*De eudiometria*) posvećeno je gotovo u cijelosti izradi i rukovanju eudiometrom i to njegovom najboljom, Fontaninom inačicom (§204, str. 130), jer kako kaže Cavallo, kojeg Domin citira (§202, str. 129) "čini se da je eudiometru ista sudbina kao i barometru. Naime, poslije različitih složenijih pokušaja nastao je najjednostavniji i ujedno najbolji uređaj."

* Nije međutim sve tako jednostavno jer crvenosmeđi NO₂ stoji u ravnoteži ne samo s bezbojnim NO nego i sa svojim također bezbojnim dimerom, N₂O₄, pa volumen plina ovisi i o temperaturi (pri 27 °C raspada se 20 %, a pri 50 °C 40 % N₂O₄). Usto se i N₂O₄ otapa u vodi te se disproporcionira na dušičastu i dušičnu kiselinu (N₂O₄ + H₂O → HNO₂ + HNO₃), no prva se opet – kisikom iz uzorka! – oksidira u dušičnu kiselinu; stoga bi ukupna reakcija eudiometra bila: 4 NO + 3 O₂ + 2 H₂O → 4 HNO₃. "Kad je deflogistonirani zrak posve čist, njegova dva dijela s dva dijela nitroznoga, stegnut će se u jedan dio. PRIESTLEY čak kaže: 'Sklon sam dapače povjerovati, ako bi se oba mogla pribaviti najbolje kakvoće, te ako bi se pomiješala u određenom i jednakom omjeru, da bi i nitrozni i deflogistonirani zrak izgubili obilježje zraka i iščeznuli.'" (ref. 6, §138, str. 95).

** O kvaliteti dobivenog plina, a i kvaliteti mjerenja, govori podatak (ref. 6, § 63, str. 35), preuzet od Fontane, o omjeru specifične težine nitroznog i atmosferskog zraka (157 : 152), što odgovara Mr(NO) = 29,95, dakle samo 0,2 % manje od danas prihvaćene vrijednosti, Mr(NO) = 30,01.



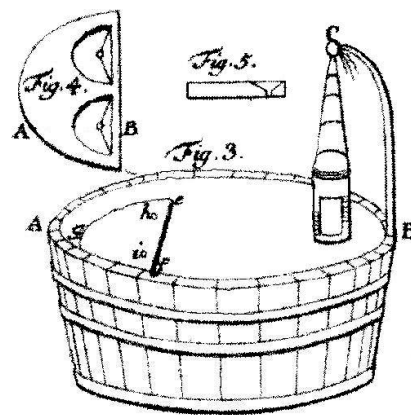
Slika 2 – Veća i manja menzura eudiometra iz Dominove *Fizikalne rasprave* (ref. 6, str. 206+)

Fig. 2 – Smaller and larger measuring tube of the eudiometer, as described in Domin's *Treatise* (Ref. 6, p. 206+)

Eudiometar koji Domin opisuje* sastoji se od dvije menzure, manje i veće (slika 2). Manja služi za skupljanje i prenošenje nitroznog zraka, a veća za njegovo miješanje s uzorkom te za mjerenje promjene volumena (plinska bireta). Zbog toga je manja menzura (*mensura minor*) na kraju zatvorena pomičnom pločicom (*lamella mobilis*). Veća menzura (*mensura major*) je širim (ljevkastim) krajem otvorena, kako bi u njoj sadržan plin mogao biti u slobodnom dodiru s vodom. Na njoj se nalaze dva mjedena prstena i dva mjedena (*auricalchinis*) mjerila, svako dužine tri pariška palca te razdijeljena na skalu od 100 stupnjeva. Dužina veće menzure je 18 – 20 palaca, manje tri palca, dok su obje menzure široke nešto više od pola palca (pariški palac = 27,069 mm). Usto se za veću menzuru veže svileni pojas koji je drži, kukom pričvršćen, u pneumatskoj kadi (slika 3). Obje su menzure iznutra ohrapavljene finim smirkom, kako se na stijenka ne bi zadržavale kapljice vode.

Manja se menzura napuni vodom, a onda se u nju unosi plin sve dok je sasvim ne ispunji, a voda ne oteče. Zatvaranjem menzure pomičnom pločicom nakon punjenja plina osigurava se uvijek isti volumen plina, analita ili reagensa. Plin se potom izvrtanjem menzure ispod vode prenosi u veću menzuru, a nakon unošenja plina za analizu dodaje se, također malom menzurom, nitrozni zrak. Nakon dodatka NO smjesu plinova treba desetak sekundi "protresati" (miješati) dizanjem i spuštanjem velike menzure (tj.

* Grdenić sumnja da je Domin opisao pokuse s vlastitim uređajem jer "Malo je vjerojatno da je Domin posjedovao opisani eudiometar. U ono vrijeme bila je to skupa sprava" (ref. 27, str. 47). Istina, Domin je sam radio fizičke pokuse, na što upućuje molba za dodjelu sredstava prilikom preuzimanja mjesta profesora na Katedri za fiziku i mehaniku Filozofskog fakulteta sveučilišta u Pešti 1791. godine ("A u tumačenju fizike postupam tako da osim već poznatih pokusa pravim i one koje je pronasla neumorna radinost najnovijih učenjaka, osobito u području istraživanja zraka i vatre..."), no ipak se njegov istraživački rad koncentrirao oko elektriciteta (ref. 28, str. 117).



Slika 3 – Izvođenje eudiometrije u pneumatskoj kadi (ref. 6, str. 206+)

Fig. 3 – Performing eudiometry in a pneumatic trough (Ref. 6, p. 206+)

promjenom razine vode u njoj), a potom izmjeriti promjenu volumena mjedenim mjerilom.

Čitav postupak iziskuje očito veliku uvježbanost eksperimentatora uz poklanjanje velike pozornosti detaljima postupka. Domin (§209, str. 137) navodi šest uzroka moguće pogreške te naputke kako da se oni otklone. Na kraju priznaje da je "u početku teško izvesti čak samo dva pokusa koja bi se u svemu slagala", no uz znalačko služenje uređajem razlika između pokusa "jedva prelazi 0,01 dio menzure", dakle jedan posto.

4. Zaključak

Da bi se neka reakcija mogla upotrijebiti u analitičkoj kemiji, ona mora biti jasno definirana. To s jedne strane znači da reakcijom reagensa i analita nastaje što manje produkata (najbolje samo jedan) i da reakcija ide praktički sa stopostotnim iskorištenjem. Ništa od toga nije ispunjeno u reakciji dušikova monoksida s kisikom, na kojoj se temelji eudiometrija. Riječ je o školskom primjeru kompleksnog reakcijskog sustava u kojem od početnih reaktanata, dušikova monoksida i kisika, nastaju NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 te, kada se u reakcijski ciklus uključi i voda (čija se prisutnost ne može izbjeći budući da se pokus radi u pneumatskoj kadi), nastaje još dušična i dušičasta kiselina. Ne treba s uma smetnuti ni možebitne fotokemijske reakcije, kojima se vjerojatno može objasniti pojava "ishlapljivanja" vlažnog nitroznog zraka (§66, str. 37).

Zašto je unatoč svim nedostacima, kojih su djelomično bili svjesni i kemičari 18. stoljeća, ta analitička metoda izazvala toliko zanimanja i pozornosti? Prvi je razlog što je riječ o reakciji promjene boje, najočitijemu znaku kemijske promjene. Drugi je razlog u razvoju tehnologije stakla koja je omogućila izradu preciznih i trajnih kemijskih uređaja,²¹ a oni pak vrlo točne volumetrijske analize. (Domin (§205, str. 130) navodi postupak kalibracije vodom ili živom koja osigurava "strogu cilindričnost" menzure.) Navedena razlika od 1 % između dva mjerenja nije velika ni za današnje

standarde u kemijskom laboratoriju, a sigurno je bila veća od standardne pogreške mjerenja, da je takva bila određena.

Treći razlog popularnosti eudiometrije je njezina primjena. Ne znajući pravi uzrok bolesti, pripisivali su ih lošem, pokvarenom, kužnom zraku. Hipokrat uči da u zraku i vodi ima štetnih tvari nastalih truljenjem, otrovnih isparavanja koja naziva “mijazmama” (μιάσμα, skvrnjenje).^{22,23,24} One kvare zrak te u organizmu uzrokuju kvarenje tjelesnih sokova (humora). Ta je teorija bila općeprihvaćena: riječ “malarija” dolazi iz talijanskog, *mal* + *aria* = loš zrak, a latinska riječ *pestilientia* ne znači samo epidemija (kuga) nego i nezdrav zrak. Zrak je stoga trebalo, provjetravanjem, sunčanjem, parfimiranjem ili kađenjem, osloboditi mijazama ili od njih pobjeći (*mox*, *cito*, *longe*) u prirodu, u šume i planine, na čist zrak, što su učinili i junaci Boccacijeva Decamerona. Tome je vjerovanju dala podstreka i flogistonska teorija. Dušik nije naprosto sastojak zraka nepogodan za disanje, nego je to zrak pokvaren (*corruptus*) flogistonom, koji se u njemu, zraku otapa (što vidimo i iz prvog ovdje navedenog Priestleyeva citata). Tako je flogiston zauzeo mjesto Hipokratovih mijazmi. “S duge strane, ne može se sumnjati da pokvareni zrak ne obiluje flogistonom kad je jasno kao dan da se mnogo flogistona razvija iz tjelesa koja kvare zrak”, piše Domin, priklanjajući se općeprihvaćenom vjerovanju svojega vremena. Stoga se “flogistonirani zrak s pravom mogao nazvati i pokvareni zrak” (§110, str. 66), “zaraza ... potječe od flogistona”, a “Stupnjevi te flogistonizacije razlikuju se već prema kakvoći onih koji dišu. Ljudi koji su oboljeli osobito od nekih vrsta bolesti ispune zrak škodljivim izlučevinama mnogo brže nego zdravi” (§114, str. 70).²⁵ Eudiometar nije, kako bismo to danas rekli, uređaj za mjerenje udjela kisika u plinskoj smjesi, nego sprava za mjerenja stupnja flogistonizacije (ili deflogistonizacije) zraka, dakle njegove “zdravosti”, dapače zaraznosti.

Budući da očito postoji velika razlika između zdravog i nezdravog zraka, jer se na nekim mjestima epidemije šire a na drugima ne, očito je da mora postojati i osjetna razlika u flogistoniranosti zraka, tj. u rezultatu eudiometrijske analize: “mornari, koji stalno udišu morski zrak (koji je po čistoći blizak deflogistoniranome), osjećaju se bolje od drugih koji udišu pokvareni zrak kopna...” (§290, str. 195). Stoga je kao iznenađenje došlo otkriće (Fontana, Cavendish) da se rezultati analize ne razlikuju od mjesta do mjesta, da je dakle zrak plin jednolika sastava. Uskoro je flogistonsku teoriju zamijenila nova (Lavoisierova) teorija gorenja (koju je poslji Domin prihvatio),²⁵ a potrebu za mjerenjem “zdravosti” zraka do kraja je učinio nepotrebnom razvoj medicine koja je uzroke bolesti počela tražiti u živim uzročnicima (bakterijama i virusima), a ne u mi-

jazmama i kužnim isparavanjima. Nama na kraju ostaje spoznaja da je jednostavan, no ne odviše pouzdan uređaj za mjerenje volumnog udjela kisika u zraku, eudiometar, povezoao Hipokratove mijazme s pneumatskom kemijom i flogistonskom teorijom. Ta se veza vidi i u Dominovu djelu.

Literatura References

1. M. Divković, Latinsko-hrvatski rječnik za škole, reprint izdanja iz 1900. godine, Naprijed, Zagreb, 1997., str. 1001.
2. G. Agricola, De re metallica, transl. H. C. Hoover and L. H. Hoover, Dover Publ. Inc., New York, 1950, p. 395, 474. (Georgii Agricola De re metallica libri XII, Basiliae, 1556).
3. J. B. van Helmont, A Source Book in Chemistry 1400–1900, (Ed. H. M. Leicester, H. S. Klickstein), McGraw Hill, New York, 1952., pp. 23–27.
4. J. Black, *ibid.*, pp. 80–91 (J. Black, Experiments upon magnesia alba, quick-lime, and some other alkaline substances, Essays and Observations, Physical and Literary, Edinburgh, 1756, Vol. 2, pp. 157–225).
5. R. Pelter, A note on Joseph Black and the smell of “fixed air”, Bull. Hist. Chem. **15/16** (1994) 15–17.
6. J. F. Domin, Fizikalna rasprava o postanku, naravi i koristi umjetnog zraka, HAZU, Zagreb, 1987. (*Dissertatio physica de aeris factitii genesis, natura, et utilitatibus*, Győr, 1784).
7. R. Boyle, New Experiments Physicochemical, Touching the Spring of the Air and Its Effects, 1660.
8. R. Boyle, The Sceptical Chymist, London, 1661.
9. R. Boyle, The Origin of Forms and Qualities According to Corpuscular Philosophy, London, 1666.
10. D. McKie, Joseph Priestley (1733–1804), chemist, Sci. Progr. (109) (1933) 17–35.
11. J. Priestley, Experiments and Observations on Different Kinds of Air, London 1774.–1777.
12. R. E. Schafeld, Joseph Priestley, natural philosopher, Bull. Hist. Chem. **30** (2) (2005) 57–62.
13. J. Priestley, A Source Book in Chemistry 1400–1900, (Ed. H. M. Leicester, H. S. Klickstein), McGraw Hill, New York, 1952., pp. 112–123; (ref. 11, Vol. 2, str. 29–48).
14. P. Koefel, Felice Fontana: Life and Works, Bull. Hist. Med. **58** (1984) 430–432.
15. F. Fontana, Descrizione ed usi di alcuni stromenti per misurare la salubrità dell’aria, Firenze, 1774.
16. F. Fontana, Ricerche fisiche sopra l’aria fissa, Firenze, 1775.
17. T. Cavallo, Abhandlung über die Natur und Eigenschaften der Luft und übrigen beständig elastischen Materialien nebst einer Einleitung in die Chemie, aus der Englischen, Leipzig, 1783. (T. Cavallo, A Treatise on the Nature and Properties of Air and other Permanently Elastic Fluids, London, 1781.)
18. K. R. Farrar, A note on a eudiometer supposed to have belonged to Henry Cavendish, Brit. J. Hist. Sci. **1** (4) (1963) 375–380, doi: <https://doi.org/10.1017/S0007087400001667>.
19. H. Cavendish, An account of a new eudiometer, Phil. Trans. R. Soc. London **73** (1783) 106–135, doi: <https://doi.org/10.1098/rstl.1783.0008>.
20. D. Grdenić, Povijest kemije, Novi Libere i Školska knjiga, Zagreb, 2001.
21. S. C. Rasmussen, Advances in 13th century glass manufacturing and their effect on chemical progress, Bull. Hist. Chem. **33** (1) (2008) 28–34.

* Takva interpretacija flogistonske teorije mogla bi se objasniti onovremenom vrlo tijesnom vezom kemije i medicine: kemija se studirala samo na medicinskim fakultetima, a mnogi su istaknuti kemičari-flogistonici bili liječnici, npr. Georg Ernst Stahl (1660. – 1734.), Friedrich Hoffmann (1660. – 1742.), Hermann Boerhaave (1668. – 1738.) i Johann Juncker (1679. – 1759).

** Domin usto zagovara uklanjanje “pokvarenog zraka” (*aer corruptus*) provjetravanjem (§123, str. 76) te sprječavanjem njegova nastanka izgradnjom groblja što dalje od ljudskih naselja (§122, str. 76). Zanimljivo je ovdje napomenuti da se rušenje gradskih zidina često opravdavalo uklanjanjem kužnog zraka koji se među njima stvara.

22. C. S. Sterner, A brief history of miasmic theory (2007), http://www.carlsterner.com/research/files/History_of_Miasmic_Theory_2007.pdf.
23. S. Halliday, Death and miasma in Victorian London: an obstinate belief, *Brit. Med. J.* **323** (2001) 1469–1471, doi: <https://doi.org/10.1136/bmj.323.7327.1469>.
24. B. Phillips, The persistence of miasma theory, http://seething-wellswater.org/Cholera_files/The%20persistence%20of%20miasma%20theory.pdf.
25. S. Paušek-Baždar, Flogistonska teorija u Hrvata, HAZU, Zagreb, 1994, str. 128–131.
26. L. V. Voodcock, Phlogiston theory and chemical revolution, *Bull. Hist. Chem.* **30** (2) (2005) 63–69.
27. D. Grdenić, Tumačenje Dominove Fizikalne rasprave o postanku, naravi i koristi umjetnoga zraka, u: J. F. Domin, *Fizikalna rasprava o postanku, naravi i koristi umjetnog zraka*, HAZU, Zagreb, 1987.
28. S. Paušek-Baždar, Josip Franjo Domin, u: J. F. Domin, *Fizikalna rasprava o postanku, naravi i koristi umjetnog zraka*, HAZU, Zagreb, 1987.

SUMMARY

Eudiometry Presented in the Work of Josip Franjo Domin

Nenad Raos

Josip Franjo (or: Josephus Franciscus) Domin (1754–1819) was a Croatian physicist, affiliated at the Universities of Győr and Pest, Hungary. He is noted for his book *Physical Treatise on the Genesis, Nature and Utility of Factitious Air*, written in Latin (*Dissertatio physica de aeris factitii genesi, natura, et utilitatibus*) and published in Győr in 1784. In his *Treatise* he described various kinds of “artificial air”, discovered mostly by Joseph Priestly, as well as methods and devices for their preparation, and – in the second part of the book – their usage. This paper discusses his description of the eudiometer, an apparatus for measurement of oxygen (“dephlogisticated air”) content of gas mixtures by its reaction with “nitrous air” (nitrogen oxide, NO), invented by Priestley and improved by Felice Fontana. Especially discussed was the need for measuring the “goodness of air” in relation to the phlogiston and miasma theories, as presented in the *Treatise*.

Keywords

History of chemistry, pneumatic chemistry, analytical chemistry, phlogiston theory, miasma theory

*Institute for Medical Research and Occupational Health
Ksaverska c. 2
10 000 Zagreb, Croatia*

*Original scientific paper
Received June 19, 2019
Accepted August 19, 2019*